

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

INK JET RECORDING METHOD

Patent Number: JP59054594
Publication date: 1984-03-29
Inventor(s): HARUTA MASAHIRO; others: 02
Applicant(s): CANON KK
Requested Patent: JP59054594
Application Number: JP19820163127 19820921
Priority Number(s):
IPC Classification: B41M5/00
EC Classification:
Equivalents: JP63065034B

Abstract

PURPOSE: To obtain an image having high resolution and clear and excellent color development by a method wherein a specific recording liquid is made to stick, by an ink jet method, onto a material prepared by forming on a supporting substance a layer which contains the particles of a filler and on which recording is to be made.

CONSTITUTION: A coating liquid prepared by a method wherein the particles of a filler, such as silica, whose particle size is preferably about 1-30μm, and a binder such as polyvinyl alcohol, are dispersed in a medium such as water and adjusted is applied onto a supporting substance to obtain thereby a material having a layer which is formed with the indefinite shapes of the particles of said filler appearing on the surface and on which recording is to be made. Meanwhile, a recording liquid, which is adjusted so that its surface tension at the temperature of 20 deg.C is within the limits of 30-60dyn/cm by adding thereto a surface tension adjusting agent such as a surfactant, is introduced into minute holes. Then, this recording liquid is made to stick, by an ink jet method, onto said material from an orifice communicating with said minute holes, and thereby a clear image is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 特許公報 (B2)

昭63-65034

⑬ Int.Cl.⁴B 41 M 5/00
B 41 J 3/04
C 09 D 11/00

識別記号

101
101

府内整理番号

A-7915-2H
8416-4J

⑭⑮公告 昭和63年(1988)12月14日

発明の数 1 (全7頁)

⑯発明の名称 インクジェット記録方法

⑰特 願 昭57-163127

⑯公 開 昭59-54594

⑰出 願 昭57(1982)9月21日

⑯昭59(1984)3月29日

⑰発明者	春田 昌宏	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰発明者	戸叶 滋雄	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰発明者	新井 竜一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰出願人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑰代理人	弁理士 若林 忠		
審査官	原 健 司		

1

2

⑰特許請求の範囲

1 記録液の小滴を形成し、この小滴を支持体に充填材粒子を含有する被覆層を設けてなる被記録材に付着させて記録を行なうインクジェット記録方法において、前記被記録材が、3~25μmの範囲にある大きさの充填材粒子を前記被覆層の表面に1mm当たり1万個~10万個露呈して成るものであり、且つ前記記録液が20°Cにおいてその表面張力を30乃至60dyne/cmの範囲内とするものであることを特徴とするインクジェット記録方法。

発明の詳細な説明

本発明は、インクジェット記録法、とりわけ多色インクジェット記録の改良方法に関する。

インクジェット記録法は、種々の記録液吐出方式（例えば、静電吸引方式、圧電素子を用いて記録液に機械的振動又は変位を与える方式、記録液を加熱して発泡させその圧力を利用する方式等）により、記録液（インク）の小滴を発生させこれを飛翔させ、それらの一部若しくは全部を、紙などの被記録材に付着させて記録を行うものであるが、騒音の発生が少なく、高速印字、多色印字の行える記録法として注目されている。

インクジェット記録用の記録液としては、安全性、印刷適性の面から主に水系のものが使用されており、一方、被記録材としては、従来通常の紙が一般的に使用されてきた。液状のインクを用いて記録を行う場合には、一般に記録液が記録用紙

上で滲んで印字がぼけたりしないことが必要であり、また記録液が記録後可及的速やかに乾燥して不意に紙面を汚染しないことが望ましい。

そして、とりわけ二色以上の異色の記録液を用いる多色インクジェット記録方式に於いては、
 1) 記録液の被記録材への吸収が速やかであつて異色のインクドットの重複があつた場合でも、後で付着した記録液が前に付着した記録液と混合したり、インクドットを乱したり、流れ出したりしないこと、
 2) 記録液液滴が被記録材上で拡散し、インクドットの径が必要以上に大きくならないこと、
 3) インクドットの形状が真円に近く、またその周辺が滑らかであること、
 4) インクドットの濃度が高く、ドット周辺がぼけないこと、
 5) 被記録材の色が白く、インクドットとのコントラストが大きいこと、
 6) 記録液の色が、被記録材のいかんにより変化しないこと、
 7) 被記録材の寸法変動（例えば、しわ、のび）が記録前後で少ないと、
 等の諸要求を満足させる必要がある。
 しかしながら、従来、これ等要求を満足させるには、用いる被記録材及び記録液の特性に負うところが非常に大きいことは理解されているが、現実には叙上の諸要求に応えるインクジェット記録

方法は未だ見当たらない状況にある。

すなわち、例えば被記録材と記録液の表面張力の関係について考察してみると、従来の被記録層を有する被記録材を使用してインクジェット記録を行なうと、この被記録層表面には第2図に示されるように小さな空隙しか存在しないので、高表面張力の記録液を使用すると該空隙中への浸透が妨げられるために記録液の吸収速度が遅くなる。それ故、吸収速度を上げるために低表面張力の記録液を使用するとノンコート紙を使用する場合と同様に紙面方向の記録液の拡がりが大きくなり良好な印字特性が得られないという背反する問題が生じ、これを解決し得なかつた。

本発明の目的は、叙上の技術分野に於いて従来技術が解決し得なかつた諸課題を全て満足させることにある。とりわけ、本発明ではインクジェット記録方式による複数のカラー記録液を用いたフルカラー画像の記録における上記諸要求を満足させることにある。

本発明の他の目的は、広い記録液の表面張力範囲で優れた記録特性が發揮できる新規なインクジェット記録方法を提供することにある。

上記及び他の目的は、以下の本発明によつて達成される。

すなわち本発明は、記録液の小滴を形成し、ここの小滴を支持体に充填材粒子を含有する被覆層を設けてなる被記録材に付着させて記録を行なうインクジェット記録方法において、前記被記録材が、3～25μmの範囲にある大きさの充填材粒子を前記被覆層の表面に1mm当たり1万個～10万個露呈して成るものであり、且つ前記記録液が20°Cにおいてその表面張力を30乃至60dyn/cmの範囲内とするものであることを特徴とするインクジェット記録方法である。

本発明方法において用いられる被記録材は、支持体及びその表面に設けられた被記録層からなる。

該被記録材の支持体としては、紙を使用するのが適当であるが、布、多孔性樹脂、木材等の多孔質材料や、樹脂、金属、ガラス等の非多孔質材料も使用でき、これらの何れを選定するかは記録目的や用途により異なる。

一方、該被記録層は、基本的には充填材粒子と結着剤とから構成される。該充填剤粒子として

は、例えはシリカ、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウム、リトポン、アルミナ、ゼオライト等の白色系無機顔料；ポリスチレン、ポリエチレン、尿素一ホルマリン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート等の有機高分子粒子が挙げられ、これらの1種以上が用いられる。

被記録層の表面に、多孔性無機顔料粒子の不定形5 形状が瓦礫を散在させたように現われるには、使用される多孔性無機顔料の粒径が1乃至30μm、より好ましくは3乃至20μm程度のものであることが望ましい。多孔性無機顔料の粒径が余りにも大き過ぎるとインクドットの真円性が損なわれ、10 記録画像の解像度が低下するため好ましくない。

また、被記録層に含有される充填材粒子は色素吸着性の高いもの程好ましく、更には多孔性構造を有するものであることが好ましい。これは、記録液中の染料等記録剤が被記録層の最表層に捕捉15 された方が呈色性が良好となるためである。

他方、該結着剤としては、デンプン、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ポリアクリル

酸ソーダ、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子；合成ゴムラテックス等の合成樹脂ラテックス、ポリビニルブチラール、ポリビニルクロライド、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルホルマール、メラミン樹脂、ポリアミド、フェノール樹脂、ポリウレタン、アルキッド樹脂等の有機溶剂可溶性樹脂が挙げられ、これらの1種以上が用いられる。

また、被記録層には、分散剤、蛍光染料、PH調整剤、消泡剤、潤滑剤、防腐剤、界面活性剤等の各種添加剤を混在させることもできる。

本発明の方法に使用するのが適当な該被記録材は、これらの被記録層各種成分を水等の媒体中に分散させて調製した塗工液をロールコーティング法、ロツドバーコーティング法、スプレーコーティング法、エアナイフコーティング法等により支持体上に塗工し、その後可及的速やかに乾燥させて作製される。塗工液中の充填材粒子と結着剤の混合比としては、一般に充填材粒子100重量部に

対して結着剤が10乃至100重量部が適当であり、充填材粒子の平均粒径が大きいときには、できるだけ結着剤の量を少なく用いることが好結果をもたらす。支持体上の被記録層の量は、通常1～50g/m²程度（乾燥塗工量）の量を支持体上に塗工する。また、好ましくは2～30g/m²程度（乾燥塗工量）塗工するのがよい。

第1図は、このようにして作成された本発明の記録方法に使用するのが適当な被記録材の被記録層表面の約1500倍の走査型電顕写真であり、その独特な表面状態がよく示されている。すなわち、被記録層の主成分である比較的大きな粒径の不定形の充填材粒子が無作為に載置されたままの状態で被記録層の表面に現われ、そられ粒子の間にインク吸収孔として機能する大きな空隙が多数散在し、いわば大小様々な瓦礫を散在させたとでも表現すべき表面構造をとつている。勿論、これら表面に現われた充填材粒子も結着剤により被記録層内に固定されるものであり、被記録層から容易には離脱しない。

本発明の方法に使用される記録液は、染料等の記録剤と液媒体成分とからなる。一般に記録液を使用して記録を行なう場合には、被記録材と記録液の液物性とのマッチングを計ることが重要であり、特に記録液の被記録材に対する濡れ性が良好なものを選択使用する必要がある。すなわち、前述した被記録材の臨界表面張力は、40～50dyn/cmの範囲内にあるので、この値に近い表面張力を有する記録液を使用するのがよい。従つて本発明の方法に使用される記録液は、20°Cにおいて30～60dyn/cm、好ましくは35～55dyn/cm、特に好ましくは40～50dyn/cmの範囲内の表面張力を有することを要する。この範囲よりも低い表面張力の記録液を使用して印字を行つた場合には、被記録材に対する濡れ性はよいか、印字ドットの拡がりが大きくなる。一方、前記表面張力より高い表面張力の記録液を使用した場合には、被記録材に対する濡れ性が悪くなり、その結果インクの吸収性及びドット濃度の低下が起こり好ましくない。

本発明の方法に使用される記録液の液媒体成分としては、前記記録液の表面張力を満たす範囲内で水単体のみならず、望ましくは水と水溶性の各種有機溶剤等との混合物が使用される。

上記水溶性の有機溶剤としては、例えばメチル

- アルコール、エチルアルコール、n-ブロビアルコール、イソブロビアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、等の炭素原子数が1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレンリコール、ポリブロビレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、ブロビレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。
- これら多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類は好ましいものである。多価アルコール類は、記録液中の水が蒸発し、記録剤が析出することに基づくノズルの目詰まり現象を防止するための湿滑剤としての効果が大きいため特に好ましいものである。
- このような液媒体成分を含む記録液の表面張力を前記の範囲内に調整するために、カチオン、アニオン又はノニオン系の各種界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の表面張力調整剤を加えることができる。
- 記録液には可溶化剤を加えることもできる。代表的な可溶化剤は含窒素複素環式ケトン類であり、その目的とする作用は、記録液の液媒に対する溶解性を飛躍的に向上させることにある。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジソンが好ましく用いられるものである。
- このような成分から調製される記録液は、それ自体で記録特性（信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性、長時間の連続記録性、長期間の

記録休止後の吐出安定性)、保存安定性、被記録材への定着性に優れたものであるが、これらの特性を更に改善するために、各種添加剤を更に含有させてもよい。例えばポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調節剤；緩衝液によるpH調整剤を挙げることができる。

また、記録液を帶電するタイプのインクジェット記録方法に使用される記録液を調合するために、塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム等の無機塩類等の比抵抗調整剤が添加される。なお、熱エネルギーの作用によつて記録液を吐出させるタイプのインクジェット方式に適用する場合には、熱的な物性値(例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率等)が調整されることもある。

本発明の方法によれば、異色の記録液が短時間内に同一箇所に重複して付着した場合にも記録液の流れ出しや滲み出し現象がなく、高解像度の鮮明で優れた発色性の画像が得られる。しかも記録液の吐出方式、記録目的等に応じて広範な表面張力を有する記録液を使用しても、常時これらの優れた特性を發揮させることができ、フルカラーの記録を行う場合のインクジェット記録法として優れたものである。

以下、実施例に従つて本発明の方法を更に詳細に説明する。

実施例 1

充填材粒子としてシリカ(ニブシルE150、商品名、日本シリカ工業製、平均粒子径: 5μm)を用い、結着剤としてポリビニルアルコールとSBRラテックスを用いて下記組成に基づき塗工用組成物を作製した。

シリカ	100重量部
ポリビニルアルコール	25 //
SBRラテックス	5 //
水	500 //

一方、支持体としては、JIS P8122に基づくサイズ度が35秒の一般上質紙(坪量65g/m²)を使用し、この支持体上に上記塗工用組成物を乾燥塗工量15g/m²の割合でブレードコーティングにより塗工し、常法により乾燥させて被記録材を得た。得られた被記録材の被覆層表面の約1500倍の走査型電顕写真を第1図に示す。

この被記録材に対して、下記7種のインクを用いてピエゾ振動子によつて記録液を吐出させるオ

ンデマンド型インクジェット記録ヘッド(吐出オリフィス径50μm、ピエゾ振動子駆動電圧60V、周波数4kHz)を有する記録装置を使用してインクジェット記録を行い、記録特性の評価を行つた。

5	インクNo.A : 表面張力が約60dyn/cm(組成) エチレングリコール 30重量部 水 70 //
10	C.I.ダイレクトブルー86 2 //
15	インクNo.B : 表面張力が約55dyn/cm(組成) エチレングリコール 30重量部 水 70 //
20	アセチノールEH(10%水)(界面活性剤、川研ファインケミカル社製) 0.05 //
25	C.I.ダイレクトブルー86 2 //
30	インクNo.C : 表面張力が約50dyn/cm(組成) エチレングリコール 30重量部 水 70 //
35	アセチノールEH(10%水) 0.07 //
40	C.I.ダイレクトブルー86 2 //
	インクNo.D : 表面張力が約45dyn/cm(組成) エチレングリコール 30重量部 水 70 //
	アセチノールEH(10%水) 0.5 //
	C.I.ダイレクトブルー86 2 //
	インクNo.E : 表面張力が約40dyn/cm(組成) エチレングリコール 30重量部 水 70 //
	アセチノールEH(10%水) 1.1 //
	C.I.ダイレクトブルー86 2 //
	インクNo.F : 表面張力が約35dyn/cm(組成) プロピレングリコール モノメチルエーテル 30重量部 水 70 //
	アセチノールEH(10%水) 1.0 //
	C.I.ダイレクトブルー86 2 //
	インクNo.G : 表面張力が約30dyn/cm(組成) プロピレングリコール モノメチルエーテル 50重量部 水 50 //
	アセチノールEH(10%水) 0.1 //
	C.I.ダイレクトブルー86 2 //

被記録材の記録特性の評価結果を表1に示す。表1における各評価項目の測定は下記の方法に従

つた。

- 1) ドット濃度は、印字ドットをさくらマイクロデンシドメーターPDM-5(小西六写真工業株製)を用いて測定した。
- 2) ドット形状は、印字ドットを実体顕微鏡で観察して、ほぼ円形のものを○、円形が多少くずれたものを△、不定形のものを×とした。
- 3) 渗み度は、印字ドットの直径を実体顕微鏡で測定し、インクドロップレットの何倍になつたかで示した。
- 4) 色彩鮮明性は、インクジェット記録画像の色の鮮明さを目視により比較し、最も良いものを◎、最も悪いものを×とし、◎、○、△、×のランク分けをした。
- 5) インク吸収性は、3ドット重ね印字した1秒後に、被記録材表面上にインクの流れ出しがなく、画像の鮮明なものを○、それ以外を×とした。

実施例 2

充填材粒子として炭酸カルシウム(平均粒子径3μm)を用い、接着剤としてデンブンとSBRラテックスとを用いて、下記組成に基づき塗工用組成物を作製した。

炭酸カルシウム	100重量部	
デンブン	30 //	25
SBRラテックス	10 //	
水	300 //	

一方、支持体としては、実施例1と同じ一般上質紙を使用し、この支持体上に上記塗工用組成物を乾燥塗工量20g/m²の割合でブレードコーティングにより塗工し、常法により乾燥させて被記録材を得た。

この被記録材を実施例1と同様にして評価した結果を表2に示す。

実施例 3

充填材粒子としてタルク(平均粒子径7μm)を用い、接着剤としてカゼインを用いて、下記組成に基づき塗工用組成物を作製した。

タルク	100重量部	
-----	--------	--

カゼイン	20 //
------	-------

水	500 //
---	--------

一方、支持体としては、実施例1と同じ一般上質紙を使用し、この支持体上に上記塗工用組成物を乾燥塗工量20g/m²の割合でブレードコーティングにより塗工し、常法により乾燥させて被記録材を得た。この被記録材を実施例1同様にして評価した結果を表3に示す。

実施例 4

実施例1で使用した被記録材に対して20°Cにおける表面張力が54dyn/cmの下記組成の記録液を使用し、これら記録液を記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行うオンデマンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフ

イス径35μm、発熱抵抗体抵抗値150Ω、駆動電圧30V、周波数2kHz)を有する記録装置へ供給してフルカラーのインクジェット記録を行なつた。

イエローインク(組成)

C.I.アシッドイエロー-23	2重量部
ジェチレングリコール	30 //

水	70 //
---	-------

マゼンタインク(組成)

C.I.アシッドレッド92	2重量部
ジェチレングリコール	30 //

水	70 //
---	-------

シアンインク(組成)

C.I.ダイレクトブルー-86	2重量部
ジェチレングリコール	30 //

水	70 //
---	-------

得られた記録画像は、鮮明で所定の色調が発現されたものであり、ドット形状、インク吸収性も良好であつた。

比較例 1

被記録材として市販のアートコート紙(商品名:SKコート、山陽国策パルプ株製)を使用してインクジェット記録特性の評価を実施例1と同様にして行つた。その結果を表4に示す。なお、この紙の被覆層表面の約1500倍の走査型電顕写真是第2図に示すようなものであつた。

11

12

表 一 1

評価項目 表面張力	インク No.						
	A	B	C	D	E	F	G
ドット濃度	0.75	0.77	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
ドット形状	○	○	○	○	○	○	△
滲み度	2.3	2.4	2.5	2.5	2.5	2.8	3.0
色彩性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
インク吸収性	○	○	○	○	○	○	○

表 一 2

評価項目 表面張力	インク No.						
	A	B	C	D	E	F	G
ドット濃度	0.71	0.73	0.74	0.74	0.74	0.75	0.76
ドット形状	○	○	○	○	○	○	△
滲み度	2.5	2.6	2.7	2.7	2.7	3.0	3.2
色彩性	△	○	○	○	○	○	○
インク吸収性	○	○	○	○	○	○	○

表 一 3

評価項目 表面張力	インク No.						
	A	B	C	D	E	F	G
ドット濃度	0.67	0.68	0.70	0.70	0.70	0.72	0.73
ドット形状	○	○	○	○	○	○	△
滲み度	2.3	2.4	2.6	2.6	2.6	2.7	3.0
色彩性	△	○	○	○	○	○	○
インク吸収性	○	○	○	○	○	○	○

13

14

表 一 4

インク No. 表面 張力	A	B	C	D	E	F	G
評価項目	60	55	50	45	40	35	30
ドット濃度	0.30	0.32	0.35	0.35	0.35	0.37	0.38
ドット形状	○	○	○	○	○	○	△
滲み度	3.0	3.2	3.5	3.5	3.5	3.7	4.0
色彩性	△	△	△	△	△	△	△
インク吸収性	×	×	×	×	×	×	×

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法で使用するのが適当な被記録材の被記録層表面に現われた充填材の粒子形状を表すための走査型電子顕微鏡による約1500

倍の図面代用写真であり、第2図は、市販のコート紙の表面の同倍率の走査型電子顕微鏡による図面代用写真である。

第1図



第2図

